

Über die Extraktion von Vanadium(V) aus salzsaurer Lösung
mit Tributylphosphat. III¹⁾

Ein Beitrag zur Untersuchung der unterschiedlichen Extraktionsfähigkeit von Tri-n- und Tri-iso-butylphosphat

Von G. GÜNZLER und P. MÜHL

Mit 6 Abbildungen

Inhaltsübersicht

Durch Extraktion von Vanadium(V), Eisen(III), Kobalt(II) und Mangan(II) aus salzsaurer Lösung mit Tri-n- und Tri-iso-butylphosphat (TnBP und TiBP) wurde die größere Extraktionsfähigkeit des TnBP nachgewiesen. Eine einwandfreie Deutung dieser experimentellen Tatsachen wird durch unvollständige Kenntnisse der Kinetik der Extraktionsvorgänge erschwert. Mitverantwortlich können die geringere Elektronenanregungsenergie des Sauerstoffs der Phosphorylgruppe im TnBP und gewisse sterische Hinderungen bei der Extraktion mit TiBP sein.

Einleitung

Untersuchungen über den Zusammenhang von Struktur und Extraktionsfähigkeit von Extraktionsmitteln sind sehr zahlreich. Auch für Alkylphosphorsäuren und Alkylphosphate liegen, speziell für die Extraktion der Actiniden, Ergebnisse vor²⁻⁶⁾. In diesen Arbeiten wurden unter anderem auch drei Tributylphosphate zur Untersuchung herangezogen: Tri-n-butylphosphat (TnBP), Tri-iso-butylphosphat (TiBP) und Tri-sec-butylphosphat (TsecBP). Die Tributylphosphate haben gerade in den letzten Jahren Bedeu-

1) II. Mitt.: G. GÜNZLER, J. prakt. Chem. [4] **19**, 68 (1963).

2) T. H. SIDDALL III, J. Inorg. Nucl. Chem. **13**, 151 (1960).

3) C. A. BLAKE jr., C. F. BAES jr., K. B. BROWN, C. F. COLEMAN u. J. C. WHITE, Proc. second U. N. int. Conf. Peaceful Uses Atomic Energy **28**, 289 (1958).

4) K. OSHIMA, J. At. energy Soc. Japan **4**, 8 (1962).

5) T. V. HEALY u. J. KENNEDY, J. Inorg. Nucl. Chem. **10**, 128 (1959).

6) S. NOMURA u. R. HARA, Anal. Chim. Acta **25**, 212 (1961).

tung für die Extraktion einer ganzen Anzahl anorganischer Verbindungen aus sauren Lösungen erlangt. Dabei scheint es zwar unter technischen Gesichtspunkten gleichgültig zu sein, ob TnBP oder TiBP verwendet wird, für wissenschaftliche Untersuchungen muß diese Frage aber durchaus Beachtung geschenkt werden. Ausgehend von Arbeiten am System Vanadium(V)/HCl-TBP/Benzin untersuchten wir deshalb die Extraktionsfähigkeit von TnBP und TiBP zusätzlich noch an salzsauren Lösungen von Eisen(III), Kobalt(II) und Mangan(II).

Ausgangslösungen

NH_4VO_3 wurde in 6n HCl gelöst bis zu einer Vanadiumkonzentration von etwa $5 \cdot 10^{-2}$ g Vanadium(V)/20 ml Lösung.

Durch Lösen von $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ p. a. in 6n bzw. 3n HCl wurden Lösungen mit $1 \cdot 10^{-1}$ g Eisen(III)/20 ml Lösung hergestellt. Die Lösungen mit $2 \cdot 10^{-3}$ g Eisen(III)/20 ml Lösung waren mit ^{59}Fe dotiert.

Die analog hergestellten Kobalt- und Manganlösungen in 6n HCl enthielten $2 \cdot 10^{-4}$ g Kobalt bzw. $1 \cdot 10^{-6}$ g Mangan/20 ml Lösung mit ^{60}Co bzw. ^{54}Mn .

Die Extraktionsmittel waren technische Produkte, die vor der Verwendung mit NaOH und H_2O ausgeschüttelt, anschließend mit H_2O -Dampf behandelt und im Vakuum destilliert wurden.

Tri-n-butylphosphat: $K_{p13-15} = 156^\circ\text{C}$, $D_n = 0,976 \text{ g/cm}^3$

Tri-iso-butylphosphat: $K_{p13-14} = 138-140^\circ\text{C}$, $D_n = 0,964 \text{ g/cm}^3$

Versuchsdurchführung

Die Gleichgewichtseinstellung erfolgte bei den inaktiven Lösungen durch manuelles Mischen von jeweils 20 ml wäßriger und 20 ml organischer Phase, bei radioaktiven Lösungen in einem Mischapparat nach 200 Umdrehungen. Der Verteilungskoeffizient K wird berechnet nach

$$K = \frac{c_{\text{Me}^{n+}} \text{ in der organischen Phase}}{c_{\text{Me}^{n+}} \text{ in der wäßrigen Phase}}$$

Analytisch bestimmt wurde Vanadium(V) durch Titration mit $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$ gegen Diphenylamin⁷⁾ 8), Eisen(III) nach Reduktion mit SnCl_2 mit KMnO_4 nach REINHARDT-ZIMMERMANN bzw. radiometrisch die γ -Strahlung von ^{59}Fe , ^{54}Mn und ^{60}Co im Bohrlochszintillationskristall.

7) A. SERONEIT u. H. LILIE, Chem. Techn. 8, 295 (1956).

8) G. GÜNZLER, Z. Chem. 1, 276 (1961).

Ergebnisse und Diskussion

Die verschiedenen möglichen Tributylphosphate sind unseres Wissens bezüglich ihrer Extraktionsfähigkeit lediglich bei der Extraktion des Urans und anderer Actiniden miteinander verglichen worden²⁾⁴⁾⁵⁾. HEALY und KENNEDY⁵⁾ erhielten dabei mit TsecBP die höchsten Verteilungskoeffizienten, während sich TnBP und TiBP in der Extraktionsfähigkeit nicht unterschieden. SIDDALL²⁾ fand dagegen, daß auch beim Vergleich der Extraktionen mit TnBP und TiBP Unterschiede auftreten. Die Extraktionsfähigkeit änderte sich in der Reihenfolge

$$\text{TsecBP} > \text{TnBP} > \text{TiBP}$$

Er gibt schließlich — speziell auf die Actiniden bezogen — auf Grund quantenmechanischer Berechnungen eine allgemeine Erklärung für die größere Extraktionsfähigkeit der sec-Alkylphosphate, nicht aber für die Unterschiede von n- und iso-Verbindungen.

In den Abb 1—6 sind die Ergebnisse unserer Untersuchungen in K/c_{TBP} -Diagrammen graphisch dargestellt (c_{TBP} in mol/l). Charakteristisch ist für alle untersuchten Metallkationen und Konzentrationsbereiche die größere Extraktionsfähigkeit des TnBP gegenüber der des TiBP.

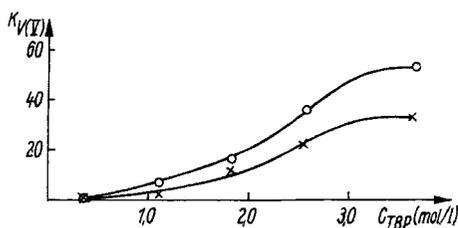


Abb. 1. $5 \cdot 10^{-2}$ g Vanadium (V)/20 ml Lösung, 6n HCl, Verdünnungsmittel: Benzin; ○—○ TnBP, ×—× TiBP

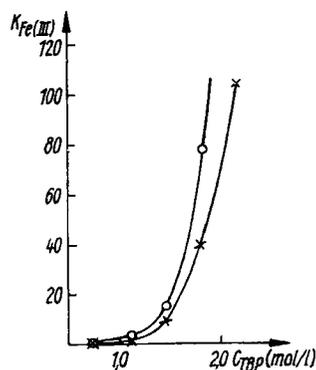


Abb. 2. $1 \cdot 10^{-1}$ g Eisen(III)/20 ml Lösung, 3n HCl, Verdünnungsmittel: Benzol; ○—○ TnBP, ×—× TiBP

Es dürfte als gesichert betrachtet werden, daß die Extraktion durch Alkylphosphate in erster Linie mit einer Koordination um den Sauerstoff der Phosphorylgruppe verbunden ist. Durch IR-Spektren läßt sich zeigen, daß in Gegenwart gelöster Salze die P=O-Frequenz stets mehr oder weniger stark zu kleineren Wellenlängen verschoben wird. Die C—O—P-Frequenzen werden in geringem Maße zu größeren Wellenlängen verschoben, was aber

eher auf einen Einfluß der Koordination am Phosphoryl-Sauerstoff auf die $\text{CH}_2\text{—O—P}$ - und C—O—P -Frequenzen als auf die Beteiligung des Ester-Sauerstoffs an der Koordination zurückzuführen ist⁹⁾.

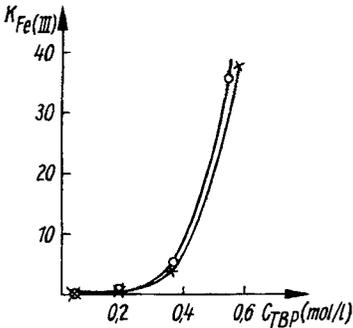


Abb. 3. $1 \cdot 10^{-1}$ g Eisen(III)/20 ml Lösung, 6n HCl, Verdünnungsmittel: Benzol; ○—○ TnBP, ×—× TiBP

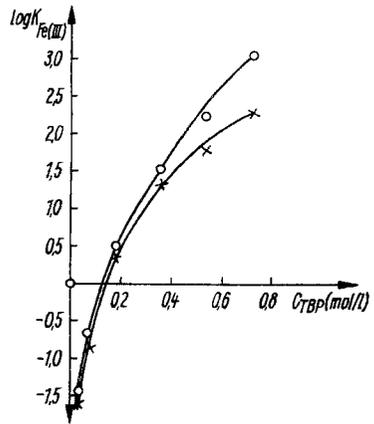


Abb. 4. $2 \cdot 10^{-3}$ g Eisen(III)/20 ml Lösung, 6n HCl, Verdünnungsmittel: Benzol; halblogarithmischer Maßstab; ○—○ TnBP, ×—× TiBP

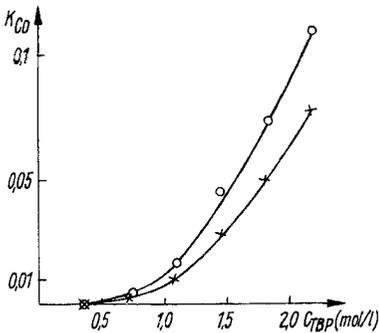


Abb. 5. $2 \cdot 10^{-4}$ g Kobalt(II)/20 ml Lösung, 6n HCl, Verdünnungsmittel: Benzol; ○—○ TnBP, ×—× TiBP

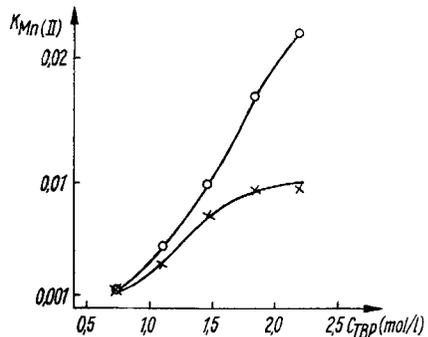


Abb. 6. $1 \cdot 10^{-6}$ g Mangan(II)/20 ml Lösung, 6n HCl, Verdünnungsmittel: Benzol; ○—○ TnBP, ×—× TiBP

Für das Zustandekommen der Koordination werden vor allem Donator-Akzeptor-Eigenschaften der phosphorhaltigen Extraktionsmittel verantwortlich gemacht, also Eigenschaften, die letztlich auf die Phosphorylgruppe zurückgeführt werden müssen, bzw. auf deren Wechselwirkung mit den extrahierten Verbindungen. In einem anderen Zusammenhang wurde z. B.

⁹⁾ L. J. KATZIN, J. Inorg. Nucl. Chem. **20**, 300 (1961).

nachgewiesen, daß eine Vergrößerung des Dipolmoments der P=O-Bindung eine Erhöhung der Extraktionsfähigkeit der entsprechenden Verbindung hervorruft¹⁰). Durch Vergleich der Dipolmomente von reinem TnBP (3,5 D)¹¹⁾¹²⁾ und TnBP nach der Uranextraktion in Form des Solvates $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2 \text{TBP}$ (3,2 D) konnte weiterhin einmal die wesentliche Bedeutung der Phosphorylgruppe für die Extraktion direkt nachgewiesen werden, zum anderen wurde geschlußfolgert, daß die Struktur des Solvates derart sein muß, daß die Dipole der Lösungsmittelmoleküle teilweise kompensiert werden⁴).

Während für TnBP von verschiedenen Autoren das Dipolmoment bestimmt worden ist, sind entsprechende Werte für TiBP aus der Literatur nicht bekannt. Man kann jedoch bei einem Vergleich von iso- und n-Verbindungen verschiedener anderer organischer Verbindungsklassen feststellen, daß die Dipolmomente in den meisten Fällen nur innerhalb der Fehlergrenze ($\pm 0,03$ D) liegende Unterschiede aufweisen. Ähnliche Verhältnisse darf man sicher auch bei einem Vergleich TnBP-TiBP annehmen.

Diese Annahme wird gestützt durch vergleichende Betrachtung der Bindungsmomente der P=O-Frequenz aus eigenen IR-Aufnahmen. Die Lage der P=O-Frequenz ist für beide Verbindungen praktisch gleich bei 1287 cm^{-1} (mit einer Schulter, die 10 cm^{-1} tiefer liegt), und auch deren Bindungsmomente zeigen keine Unterschiede¹³⁾¹⁴⁾. Dagegen zeigt die Auswertung von UV-Spektren eine etwas langwelligere Absorption beim TnBP, die qualitativ die Aussage gestattet, daß im TnBP eine etwas geringere Energie zur Anregung der freien Elektronenpaare des Phosphoryl-Sauerstoffs notwendig ist als beim TiBP. Dieser qualitativen Aussage — unter Berücksichtigung der Donator-Akzeptor-Eigenschaften — geht die größere Extraktionsfähigkeit des TnBP parallel.

Der Extraktionsprozeß ist jedoch ein so komplexer Vorgang, daß man kaum erwarten kann, z. B. die Extraktionsfähigkeit von Extraktionsmitteln oder den Extraktionsgrad durch eine einfache Größe zu charakterisieren. Das heißt, weder durch das Dipolmoment, noch beispielsweise durch die Elektronenanregungsenergie allein wird deshalb das Verhalten allgemeingültig

¹⁰⁾ A. V. NIKOLAEV, N. M. SINICYN u. S. M. ŠUBINA, Symposium über die Theorie der Extraktion, Moskau 3./4. 12. 1959.

¹¹⁾ Nach ¹²⁾ wird für das Dipolmoment des reinen TnBP $3,10 \pm 0,02$ D angegeben.

¹²⁾ K. ALCOCK, S. S. GRIMLEY, T. V. HEALY, J. KENNEDY u. H. A. C. MCKAY, Trans. Faraday Soc. **52**, 39 (1956).

¹³⁾ Nach ¹⁴⁾ hat das Bindungsmoment der P=O-Bindung im TnBP den Wert $3,3 \pm 0,01$. Die Bindungsmomente wurden von uns nicht direkt bestimmt. Die Gleichartigkeit der Verbindungen rechtfertigt, aus der Gleichheit der Intensität der P=O-Frequenz auf die Gleichheit der Bindungsmomente zu schließen. Die Proben wurden in Substanz aufgenommen.

¹⁴⁾ G. K. ESTOK u. W. W. WENDTLANDT, J. Americ. Soc. **77**, 4767 (1955).

charakterisiert werden können. Aus diesem Grunde betrachten wir zwar die unterschiedlichen Elektronenanregungsenergien als eine mögliche Teilursache für die graduellen Unterschiede in der Extraktionsfähigkeit von TnBP und TiBP, d. h. daß dadurch graduelle Unterschiede in der Donator-Akzeptor-Wechselwirkung mit dem zu extrahierenden Stoff hervorgerufen werden können, müssen aber die Möglichkeit des Einflusses anderer Faktoren (z. B. die sterische Hinderung bei der Bildung der Solvate mit TiBP) offenlassen.

Für die Aufnahmen der IR- und UV-Spektren und klärende Diskussionen zu ihrer Deutung sind wir Herrn Dr. H. WAGNER von unserem Institut zu Dank verpflichtet.

Dresden, Institut für angewandte Physik der Reinstoffe, Forschungsgemeinschaft der naturwiss., techn. u. med. Institute der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin.

Bei der Redaktion eingegangen am 17. Juni 1963.